

PUB-NO: W0009955789A1

DOCUMENT-IDENTIFIER: WO 9955789 A1

TITLE: COATING LIQUID FOR FORMING SILICA-BASED FILM HAVING LOW DIELECTRIC CONSTANT AND SUBSTRATE HAVING FILM OF LOW DIELECTRIC CONSTANT COATED THEREON

PUBN-DATE: November 4, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NAKASHIMA, AKIRA	JP
TONAI, ATSUSHI	JP
KOMATSU, MICHIO	JP

INT-CL (IPC): C09D 183/14; C09D 201/00; C09D 5/24

ABSTRACT:

A coating liquid for forming a silica-based film having a low dielectric constant, characterized in that it comprises (i) silica-based fine particles having phenyl groups and (ii) a polysiloxazane which can be produced by reacting an alkoxysilane represented by the formula $(X_nSi(OR_{<1>})_{4-n})$ and/or a hydrolyzate of a halogenated silane represented by the formula $(X_nSiX'_{4-n})$ with a polysilazane represented by formula (III), or in that it comprises (i) silicabased fine particles having phenyl groups and (ii') a resin susceptible to oxidation decomposition in a weight ratio of the silica-based fine particles having phenyl groups to the resin susceptible to oxidation decomposition of 0.5 to 5. The present invention allows formation of a silica-based coating film which has a dielectric constant as low as 3 or less, and exhibits excellent processability in microlithography, and also is excellent in close contact with the surface of a substrate, resistance to chemicals such as an alkali, crack resistance, and the like, and further is stable.



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C09D 183/14, 201/00, 5/24</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/55789</p> <p>(43) 国際公開日 1999年11月4日 (04.11.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/02017</p> <p>(22) 国際出願日 1999年4月15日 (15.04.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/115082 1998年4月24日 (24.04.98) JP 特願平10/139723 1998年5月21日 (21.05.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 触媒化成工業株式会社 (CATALYSTS & CHEMICALS INDUSTRIES CO., LTD.)[JP/JP] 〒210-0913 神奈川県川崎市幸区堀川町580番地 Kanagawa, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 中島 昭 (NAKASHIMA, Akira)[JP/JP] 藤内 篤 (TONAI, Atsushi)[JP/JP] 小松通郎 (KOMATSU, Michio)[JP/JP] 〒808-0027 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触媒化成工業株式会社 若松工場内 Fukuoka, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 鈴木俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro) 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6F 鈴木国際特許事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (DE, GB, NL)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: COATING LIQUID FOR FORMING SILICA-BASED FILM HAVING LOW DIELECTRIC CONSTANT AND SUBSTRATE HAVING FILM OF LOW DIELECTRIC CONSTANT COATED THEREON</p> <p>(54) 発明の名称 低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液および低誘電率被膜付基材</p> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{R}^2 \quad \text{R}^3 \\ \quad \\ \text{---Si---N---} \\ \quad \\ \text{R}^4 \quad m \end{array} \quad (III)$ </div> <p>(57) Abstract</p> <p>A coating liquid for forming a silica-based film having a low dielectric constant, characterized in that it comprises (i) silica-based fine particles having phenyl groups and (ii) a polysiloxazane which can be produced by reacting an alkoxysilane represented by the formula $(X_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n})$ and/or a hydrolyzate of a halogenated silane represented by the formula $(X_n\text{SiX}'_{4-n})$ with a polysilazane represented by formula (III), or in that it comprises (i) silicabased fine particles having phenyl groups and (ii') a resin susceptible to oxidation decomposition in a weight ratio of the silica-based fine particles having phenyl groups to the resin susceptible to oxidation decomposition of 0.5 to 5. The present invention allows formation of a silica-based coating film which has a dielectric constant as low as 3 or less, and exhibits excellent processability in microlithography, and also is excellent in close contact with the surface of a substrate, resistance to chemicals such as an alkali, crack resistance, and the like, and further is stable.</p>		

(57)要約

本発明に係る低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、

(i)フェニル基を有するシリカ系微粒子と、(ii)式 $(X_nSi(OR^1)_{4-n})$ で示されるアルコキシシランおよび／または式 $(X_nSiX'_{4-n})$ で示されるハロゲン化シランの加水分解物と、式 $\begin{matrix} R^2 & R^3 \\ | & | \\ -Si- & N- \\ | & | \\ R^4 & m \end{matrix}$ で示されるポリシラザンとの反応物であるポリシロキサザンとを含む。

また、本発明に係る低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、

(i)フェニル基を有するシリカ系微粒子と、(ii')酸化分解性樹脂とを含み、かつフェニル基を有するシリカ系微粒子と酸化分解性樹脂との重量比（フェニル基を有するシリカ系微粒子／酸化分解性樹脂）が、0.5～5の範囲にあることを特徴としている。

このような本発明によれば、比誘電率が3以下と小さく、しかもマイクロフォトリソグラフィ加工に優れ、被塗布面との密着性、被膜の耐アルカリ性などの耐薬品性、耐クラック性などに優れ、しかも平坦化特性の良好、安定した低誘電率シリカ系被膜を形成することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CC	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
		KR	韓国				

明 細 書

低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液および低誘電率被膜付基材

技術分野

本発明は、比誘電率が3以下と小さく、しかもマイクロフォトリソグラフィ加工に優れた絶縁膜を容易に形成しうる低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液、およびこのような特性を有する低誘電率シリカ系被膜が形成された基材に関する。

背景技術

半導体装置の高集積化に伴い、多層配線を有する0.3ミクロンルール以下の半導体装置においては、金属配線間隔が狭くなるため、静電誘導による金属配線のインピーダンスが増大し、応答速度の遅れ、消費電力の増大が懸念されている。このため、半導体基板とアルミニウム配線層などの金属配線層との間、あるいは金属配線層間に設けられる層間絶縁膜の比誘電率をできるだけ小さくすることが必要である。

上記のような目的で用いられている層間絶縁膜は、一般にCVD法などの気相成長法または被膜形成用塗布液を用いて絶縁膜を形成する塗布法によって基板上に形成されている。

しかしながら、CVD法などの気相成長法では得られるシリカ系被膜の比誘電率がフッ素ドーパシリカ膜の3.5が限界と言われており、3以下のシリカ系被膜を形成することは難しい。

また、ポリアリール樹脂、フッ素添加ポリイミド樹脂やフッ素系

樹脂などのCVD被膜やこれらの塗布液を用いて形成される被膜は、比誘電率が2前後となるが、被塗布面との密着性が悪く、また、微細加工に用いるレジスト材料との密着性も悪く、耐薬品性、耐酸素プラズマ性に劣るなどの欠点もある。

従来から用いられているアルコキシシランの部分加水分解物からなるシリカ系被膜形成用塗布液では、比誘電率2.5の被膜が得られるが、被塗布面との密着性が悪いという欠点がある。

本発明者らはシリカ微粒子とハロゲン化シランまたはその加水分解物との反応物を含有する低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液を用いて形成される被膜は比誘電率が3以下と小さく、しかも被塗布面との密着性、機械的強度、耐アルカリ性などの耐薬品性に優れ、同時に耐クラック性に優れていることを見出し、これを出願している（特開平8-299684号公報参照）。

さらに本発明者らは研究を重ねた結果、上記のような従来の被膜では、マイクロフォトリソグラフィ加工時のプラズマエッチングやレジスト剥離時の酸素プラズマによる膜質の劣化が被膜への水分再吸着を引き起こし、被膜の誘電率を増大させたり、密着性や耐薬品性、耐クラック性を劣化させることを見出した。

すなわち、被膜形成成分としてアルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物あるいはシリカ系微粒子を含む従来の塗布液からシリカ系被膜を形成すると、Si原子に結合した水素原子、フッ素原子、有機基あるいはシリカ微粒子の粒子間空孔による被膜中のSi-O-Si結合の架橋密度の低減により、低誘電率被膜が得られるものの、これらの官能基はプラズマ耐性に乏しく、マイクロフォ

トリソグラフィ加工時の膜質劣化が生じ、必ずしも安定した低誘電率被膜が得られないことが判明した。

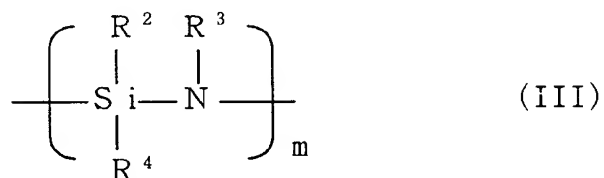
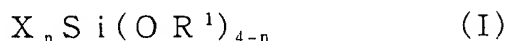
発明の概要

本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決しようとするものであって、比誘電率が3以下と小さく、しかもマイクロフォトリソグラフィ加工に優れた絶縁膜を形成可能な低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液、およびこのような特性を備えた低誘電率シリカ系被膜が形成された基材を提供することを目的とするものである。

本発明に係る低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、

(i)フェニル基を有するシリカ系微粒子と、

(ii)下記一般式(I)で示されるアルコキシシランおよび／または下記一般式(II)で示されるハロゲン化シランの加水分解物と、下記一般式(III)で示されるポリシラザンとの反応物であるポリシロキサザンとを含有することを特徴としている。



(Xは、水素原子、フッ素原子、または炭素数1～8のアルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基またはビニル基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、水素原子または炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基を表し、 X' はハロゲン原子を表す。また、 m は整数、 n は0～3の整数である。)

また、本発明に係る低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、

(i)フェニル基を有するシリカ系微粒子と、

(ii')酸化分解性樹脂とを含み、かつ

フェニル基を有するシリカ系微粒子と酸化分解性樹脂との重量比
(フェニル基を有するシリカ系微粒子／酸化分解性樹脂)が、0.5～5の範囲にあることを特徴としている。

なお、このような前記酸化分解性樹脂は、有機溶媒に溶解可能で、かつ室温から500℃までの酸素含有ガス中での焼成、または、紫外線、赤外線、電子線、X線もしくは酸素プラズマなどの照射により酸化分解する樹脂が好ましい。

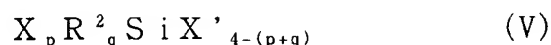
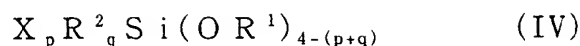
また、前記フェニル基を有するシリカ系微粒子(i)は、下記一般式(I)で示されるアルコキシシランの1種または2種以上を加水分解、または加水分解後、熟成して得られたシリカ微粒子の少なくとも一部の表面に、

フェニル基含有アルコキシシランおよび／またはフェニル基含有クロロシランの加水分解物を結合させて得られたものが好ましい。



(式中、Xは水素原子、フッ素原子または炭素数1～8のアルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基またはビニル基を表し、R¹は水素原子または炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基を表す。また、nは0～3の整数である。)

前記フェニル基含有アルコキシシランが下記一般式(IV)で示され、前記フェニル基含有クロロシランが下記一般式(V)で示されるものが好ましい。



(ここで、Xは水素原子、フッ素原子または炭素数1～8のアルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基またはビニル基を表し、 R^1 は水素原子または炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基を表し、 R^2 はフェニル基を表し、 X' は塩素原子を表す。また、pは0～3の整数、qは1～3の整数である。なお、p+qは4以下の整数である。)

前記一般式(I)で示されるアルコキシシランの1種または2種以上からシリカ微粒子を調製する際のアルコキシシランの加水分解温度または熟成温度は、180℃以上であることが好ましい。

本発明に係る低誘電率被膜付基材は、上記の塗布液を用いて形成された低誘電率シリカ系被膜を有することを特徴としている。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る第1および第2の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液および低誘電率被膜付基材について具体的に説明する。

[第1の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液]

本発明に係る第1の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、(i)フェニル基を有するシリカ系微粒子と、(ii)アルコキシシランおよび／またはハロゲン化シランの加水分解物と、ポリシラザンとの反応物であるポリシロキサザンとを含有することを特徴としている。

(i)フェニル基を有するシリカ系微粒子

フェニル基を有するシリカ系微粒子は、下記一般式(I)で示される

アルコキシシランの 1 種または 2 種以上を、水、有機溶媒およびアンモニアの存在下で加水分解、または加水分解後、熟成させることにより得られたシリカ微粒子を、フェニル基含有アルコキシシランおよび／またはフェニル基含有クロロシランから選ばれた 1 種または 2 種以上と反応させることにより得られる。



式中、X は水素原子、フッ素原子または炭素数 1 ～ 8 のアルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基またはビニル基を表し、R¹ は水素原子または炭素数 1 ～ 8 のアルキル基、アリール基またはビニル基を表す。また、n は 0 ～ 3 の整数である。

上記式 (I) で示されるアルコキシシランの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラオクチルシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリイソプロポキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジメトキシシラン、ジエトキシシラン、ジフルオロジメトキシシラン、ジフルオロジエトキシシラン、トリフルオロメチルトリ

メトキシシラン、トリフルオロメチルトリエトキシシランなどが挙げられる。

有機溶媒としては、アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類などが用いられ、より具体的には、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピレングリコールモノプロピルエーテルなどのグリコールエーテル類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコールなどのグリコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル類が用いられる。

触媒としては、アンモニアの他に、アミン、アルカリ金属水素化物、第4級アンモニウム化合物、アミン系カップリング剤などの塩基性化合物などを用いることもできる。

シリカ微粒子の調製法としては、従来より公知の方法を採用することができる。このようなシリカ微粒子の調製法をさらに詳細に説明すると、例えば、水-アルコール混合溶媒を攪拌しながら、この混合溶媒にアルコキシシランおよびアンモニア水を添加し、反応させる。

この時、水はアルコキシシランを構成する $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基 1 モル当たり 0.5 ~ 50 モル、好ましくは 1 ~ 25 モルとなるような量で用いられることが望ましい。また、アンモニアは、アルコキシシランを SiO_2 換算したときに、アルコキシシラン 1 モルに対し、0.01 ~ 1 モル、好ましくは 0.05 ~ 0.8 モルとなるような量で配

合されることが望ましい。

アルコキシシランの加水分解・重縮合反応は、180℃以上、好ましくは200℃以上で、オートクレーブなどの耐熱耐圧容器を用いて行うことが好ましい。さらに、この後、同一温度またはより高い温度で熟成してもよい。上記の反応温度および／または熟成温度は、高い方がアルコキシシランの重縮合がより促進され、シリカ微粒子内部が緻密となる。このような温度で加水分解反応、熟成を行うと、シリカ微粒子がより一層緻密となり、粒子自体の吸湿性が低下すると同時に粒子表面の残留官能基も少なくなる。

また、例えば攪拌下の水-アルコール混合溶媒にエチレングリコールなどの高沸点の溶媒を添加して、アルコキシシランの加水分解を行い、シリカ微粒子を生成、成長させてもよい。このような高沸点の溶媒をアルコキシシランの加水分解時に添加しておく、アルコキシ基のエステル交換反応が起こり、高沸点溶媒がシリカ粒子内部に取り込まれ、密度の低い多孔質のシリカ微粒子が得られる。

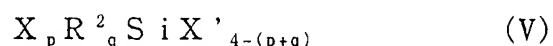
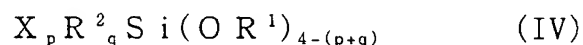
また、本発明では、上記以外にシリカ微粒子として、アルカリ金属珪酸塩等をイオン交換したり、加水分解したりすることによって得られるシリカゾルなども用いることができる。さらには、アルミノケイ酸塩からなるゼオライトからアルミニウムを除去したような多孔質ゼオライトからなる微粒子も用いることができる。

以上のようなシリカ微粒子は、平均粒径が30～1000 Å、好ましくは50～500 Åの範囲にあることが好ましい。この範囲の平均粒径のシリカ微粒子であれば、均一な粒径のものであっても、粒径の異なる2種以上の微粒子の混合物であっても良い。この粒径

が 30 Å 未満では、これより製造される塗布液を塗布して得られるシリカ系被膜の低誘電率化が困難となり、一方、1000 Å を越えるとマイクロフォトリソグラフィ工程での微細加工時に欠陥を生じやすくなる。

また、このようなシリカ微粒子の形状は、球形であっても、異形であってもよい。

本発明で用いられるフェニル基を有するシリカ系微粒子は、上記のシリカ微粒子をフェニル基含有アルコキシシランおよび／またはフェニル基含有クロロシランと反応させることにより得られる。フェニル基含有アルコキシシランとしては下記一般式(IV)で示されるアルコキシシランが使用され、フェニル基含有クロロシランとしては下記一般式(V)で示されるクロロシランが使用される。



式中、Xは水素原子、フッ素原子または炭素数1～8のアルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基またはビニル基を表し、R¹は水素原子または炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基を表し、R²はフェニル基を表し、X'は塩素原子を表す。なお、フェニル基には炭素数1～8のアルキル基が置換されていてもよい。

また、nは0～3の整数、pは0～3の整数、qは1～3の整数である。なお、p+qは4以下の整数である。

このようなアルコキシシランまたはクロロシランの具体例としては、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、

フェニルトリアセトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルジメチルエトキシシラン、フェニルジメチルアセトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルメチルジクロロシラン、フェニルエチルジクロロシラン、フェニルジメチルクロロシラン、フェニルメチルクロロシラン、フェニルジクロロシランなどが挙げられる。

本発明では、これらのフェニル基含有アルコキシシランおよび／またはフェニル基含有クロロシランは、加水分解物を用いてもよい。

なお、シリカ微粒子とフェニル基含有アルコキシシランおよび／またはフェニル基含有アルコキシシランとの反応においては、シリカ微粒子の成長あるいは新たなシリカ微粒の生成は起こらず、シリカ微粒子の表面で、このシリカ微粒子とフェニル基含有アルコキシシランおよび／またはフェニル基含有クロロシランとの表面反応が起こり、表面にフェニル基を有するシリカ微粒子が得られる。

本発明で用いられるフェニル基を有するシリカ系微粒子は、上記のようにして得られたシリカ微粒子と、フェニル基含有アルコキシシランおよびフェニル基含有クロロシランから選ばれた1種または2種以上とを混合して反応させることによって得られる。この際、両者の混合割合は、 SiO_2 に換算して、シリカ微粒子1重量部あたり、0.01重量部～0.3重量部、好ましくは0.05重量部～0.2重量部であることが望ましい。

フェニル基含有アルコキシシランおよび／またはフェニル基含有クロロシランの量が0.01重量部より少ないと、シリカ系微粒子表面のフェニル基の量が少なくなり、得られるシリカ系被膜は耐酸

化性に劣り、吸湿しやすくなる傾向がある。また、0.3重量部より多いと、シリカ微粒子との表面反応に関与しない余剰のフェニル基含有アルコキシシランまたはフェニル基含有クロロシランが残存し、これより製造される塗布液を塗布して得られるシリカ系被膜は、被塗布面との密着性、機械的強度、塗布性などが悪くなることがある。

上記フェニル基を有するシリカ系微粒子を調製する際のシリカ微粒子とフェニル基含有アルコキシシランまたはフェニル基含有クロロシランとの反応には、通常、水、有機溶媒、触媒が用いられる。

用いられる水は、フェニル基含有アルコキシシランを構成する $\text{Si}-\text{OR}^1$ またはフェニル基含有クロロシランを構成する $\text{Si}-\text{X}^1$ 基 1 モルあたり、0.1 モル以上の量であればよい。

有機溶媒としては、前記シリカ微粒子調製時に使用したものと同様のものが挙げられる。

触媒としては前記シリカ微粒子調製時に使用したものと同様のものに加え、酸触媒を使用することもできる。具体的には、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、酢酸、シュウ酸、トルエンスルホン酸などの有機酸または金属セッケンなど水溶液中で酸性を示す化合物を用いることができる。しかしながら、触媒としては、塩基性の触媒が好ましい。

上記のように、シリカ微粒子と、フェニル基含有アルコキシシランおよび／またはフェニル基含有クロロシラン、水、有機溶媒、触媒を混合した後、約 100℃ 以下、好ましくは 80℃ 以下の温度で、またこの温度条件などにより変動するが、通常、0.5～50 時間、

好ましくは 0.5 ～ 15 時間加熱処理を行う。

このような加熱処理によって、シリカ微粒子の少なくとも一部の表面にフェニル基含有アルコキシシランまたはフェニル基含有クロシランの加水分解物が結合し、フェニル基を有するシリカ系微粒子が得られる。

なお、以上の方法で得られた未精製のフェニル基を有するシリカ系微粒子は、そのまま使用してもよいが、後述するポリシロキサザンとの反応に先立ち、あらかじめ限外濾過あるいは蒸留などの手段により分散媒の水-有機溶媒系を有機溶媒に溶媒置換しておくことが望ましい。

(ii) ポリシロキサザン

次に、(ii) ポリシロキサザンについて説明する。

本発明で用いられる(ii) ポリシロキサザンは、(ii-1) アルコキシシランおよび／またはハロゲン化シランの加水分解物と、(ii-2) ポリシラザンとの反応物である。

(ii-1) アルコキシシランおよび／またはハロゲン化シランの加水分解物

本発明では、ポリシロキサザンを形成する成分として、下記一般式(I)で表されるアルコキシシランまたは下記一般式(II)で表されるハロゲン化シランの加水分解物が使用される。



式中、X は、水素原子、フッ素原子、または炭素数 1 ～ 8 のアルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基またはビニル基を表し、

R¹は、水素原子または炭素数 1 ～ 8 のアルキル基、アリール基またはビニル基を表し、X' はハロゲン原子を表す。また、n は 0 ～ 3 の整数である。

一般式(I)で表されるアルコキシシランとして、前記シリカ微粒子で例示したものと同様のものが挙げられる。

一般式(II)で表されるハロゲン化シランとしては、トリクロロシラン、トリブロモシラン、ジクロロシラン、フルオロトリクロロシラン、フルオロトリブロモシランなどが挙げられる。

本発明で使用する加水分解物は、上記一般式(I)で表されるアルコキシシランおよび／または上記一般式(II)で表されるハロゲン化シランを、水、有機溶媒および触媒の存在下に加水分解・重縮合させることにより得られる。このような加水分解・重縮合方法としては、従来公知の方法が挙げられる。

有機溶媒としては、アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類などが挙げられ、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピレングリコールモノプロピルエーテルなどのグリコールエーテル類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコールなどのグリコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル類が使用される。

触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、酢酸、シュウ酸、トルエンスルホン酸などの有機酸、または金属セッケンなどの水溶液中で酸性を示す化合物、アンモニア、アミン、アルカリ金属水素化

物、第4級アンモニウム化合物、アミン系カップリング剤などの塩基性化合物が挙げられる。

加水分解反応に必要な水は、アルコキシシランを構成するSi-O-R¹基、またはハロゲン化シランを構成するSi-X'基1モル当たり、通常、0.1～5モル、好ましくは0.1～2モルの量で用いられることが望ましい。また、触媒は、アルコキシシランまたはハロゲン化シラン1モル当たり0.001～1モルの量で添加されることが望ましい。

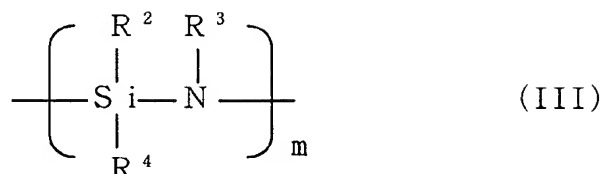
加水分解の反応条件は特に制限されるものではないが、アルコキシシランを加水分解する場合、反応温度は、0～80℃、好ましくは5～60℃であり、反応時間は0.1～10時間、好ましくは1～5時間であることが望ましく、また、ハロゲン化シランを加水分解する場合、反応温度は、0～50℃、好ましくは5～20℃であり、反応時間は0.1～20時間、好ましくは1～10時間であることが望ましい。

このようにして得られた加水分解物の数平均分子量は、100～50000、好ましくは500～10000（ポリスチレン換算分子量）であることが望ましい。

なお、アルコキシシランの加水分解物を使用する場合、アルコキシシランは前記シリカ系微粒子の調製に用いられたものと同一のものでよく、また異なるものであってもよい。

(ii-2) ポリシラザン

本発明では、ポリシラザンとして、下記一般式(III)で表されるものが使用される。



式中、 R^2 、 R^3 および R^4 は、水素原子または炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基を表す。また、 m は整数である。

上記式(III)において、 R^2 、 R^3 および R^4 がすべて水素原子であり、1分子中にケイ素原子が55～65重量%、窒素原子が20～30重量%、水素原子が10～15重量%であるような量で存在している無機ポリシラザンが特に好ましい。

また、ポリシラザン中のSi原子とN原子との比(Si/N比)は、1.0～1.3であることが好ましい。

このような無機ポリシラザンは、たとえば、ジハロシランと塩基とを反応させてジハロシランのアダクトを形成させたのち、アンモニアと反応させる方法(特公昭63-16325号公報参照)、メチルフェニルジクロロシランやジメチルジクロロシランなどとアンモニアを反応させる方法(特開昭62-88327号公報参照)などの公知の方法に従って製造することができる。

上記式(III)で表される繰り返し単位を有するポリシラザンは、直鎖状であっても、環状であってもよく、直鎖状のポリシラザンと環状のポリシラザンとの混合物であってもよい。

これらのポリシラザンの数平均分子量(ポリスチレン換算)は、100～10000、好ましくは500～2000の範囲にあることが望ましい。

(ii)ポリシロキサザンの調製

本発明で用いられる(ii)ポリシロキサザンは、上記の(ii-1)アルコキシシランおよび／またはハロゲン化シランの加水分解物と、(ii-2)ポリシラザンを有機溶媒中で混合し、反応させることにより得られる。

有機溶媒としては、アルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物とポリシラザンを溶解するものであればよく、たとえば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、トルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素を用いることができる。

アルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物とポリシラザンとの混合量は、アルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物 91～99 重量%、ポリシラザン 9～1 重量%の範囲にあることが望ましい。ポリシラザンが9重量%より多くなると、これより製造される塗布液を塗布して得られるシリカ系被膜中に Si-N 結合が残存しやすく、誘電率が高くなることがある。また、ポリシラザンが1重量%未満では、被塗布面との密着性、機械的強度、耐アルカリ性などの耐薬品性に劣ることがある。

上記(ii-1)アルコキシシランおよび／またはハロゲン化シランの加水分解物と(ii-2)ポリシラザンとの反応条件は特に制限されるものではないが、通常、(ii-1)アルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物と(ii-2)ポリシラザンとの混合物を、約 100℃ 以下、好ましくは 80℃ 以下の反応温度で、通常 0.5～5 時間、好ましくは 0.5～3 時間加熱することが望ましい。

上記反応によって、アルコキシシランまたはハロゲン化シランの

加水分解物の一部の末端にポリシラザンが結合した(ii)ポリシロキサザンが得られる。得られる(ii)ポリシロキサザンの数平均分子量(ポリスチレン換算)は100～50000、好ましくは500～10000の範囲にあることが望ましい。

低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液の調製

本発明に係る第1の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、上記(i)フェニル基を有するシリカ系微粒子を含む分散液と(ii)ポリシロキサザンとを、必要に応じて溶媒を添加して混合し、加熱処理によって(i)フェニル基を有するシリカ系微粒子と(ii)ポリシロキサザンとを反応させることによって調製される。

(i)フェニル基を有するシリカ系微粒子と(ii)ポリシロキサザンとの混合割合は、(i)フェニル基を有するシリカ系微粒子の少なくとも一部の表面が上記ポリシロキサザンと結合するのに十分な量のポリシロキサザンがあればよいが、好ましくはフェニル基を有するシリカ系微粒子と、ポリシロキサザンとの重量比(フェニル基を有するシリカ系微粒子の重量/ポリシロキサザンの重量)が、0.1～20、好ましくは0.5～10となるような重量比で混合・反応させることが望ましい。

前記重量比が20よりも多くなると、得られるシリカ系被膜はフェニル基を有するシリカ系微粒子の粒子間空孔を多く含む多孔質となり、低誘電率化は期待できるものの、被塗布面との密着性、機械的強度、被塗布面の平坦化性能などが悪くなる傾向がある。一方、前記重量比が0.1よりも小さくなると、同様にして得られるシリカ系被膜はフェニル基を有するシリカ系微粒子の間がポリシロキサ

ザンにより埋められ誘電率が低くならないことがある。

加熱処理は、通常約 100℃以下、好ましくは 80℃以下の反応温度で、0.5～5時間、好ましくは 0.5～3時間程度行うことが望ましい。

この加熱処理によって、(i)フェニル基を有するシリカ系微粒子の表面と(ii)ポリシロキサザンとが反応する。なお、この反応においてもシリカ系微粒子の成長あるいは新たなシリカ系微粒子の生成は起こらず、シリカ系微粒子の表面とポリシロキサザンとが結合する。

なお、このように製造された本発明に係る第1の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、固形分（シリカ系微粒子とポリシロキサザンとの合計）を、5～40重量%、好ましくは 10～30重量%の量で含んでいることが望ましい。

また、上記方法で得られた低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、ロータリーエバポレータなどを用いて、メチルイソブチルケトンなどの溶媒に置換して、前記反応で生成したアルコールや水分を完全に除去したのち、上記の固形分濃度となるように濃度調整をしてもよい。

以上のような本発明に係る第1の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、被膜形成成分として、シリカ系微粒子を含んでいるので、シリカ系粒子間の空孔によって、被膜を多孔質とすることができる。またシリカ系微粒子表面のフェニル基は、被膜中のこの空孔への水の再吸着を防ぐ効果を有するとともに、酸素プラズマ耐性も高いという特性を有している。

このため、このようなフェニル基を有するシリカ系微粒子とポリ

シロキサザンとの反応物を含む低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液を用いて低誘電率シリカ系被膜を形成すると、マイクロフォトリソグラフィ加工時のプラズマエッチングやレジスト剥離時の酸素プラズマによる膜質の劣化を抑制することが可能となる。さらにまた、前記したように被膜への水分再吸着も抑制されるため、誘電率が低く、しかも被塗布面との密着性、耐アルカリ性などの耐薬品性、耐クラック性などに優れ、しかも平坦化特性の良い、安定した低誘電率シリカ系被膜を形成することができる。また、このような本発明に係る低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液を使用すれば、半導体装置を製造する際の導電歩留りを向上させることもできる。

[第2の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液]

本発明に係る第2の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、(i)フェニル基を有するシリカ系微粒子と、(ii')酸化分解性樹脂とを

(i)フェニル基を有するシリカ系微粒子と(ii')酸化分解性樹脂との重量比(フェニル基を有するシリカ系微粒子/酸化分解性樹脂)が0.5～5の範囲となるように含有している。なお、(i)フェニル基を有するシリカ系微粒子としては、前記したものと同様のものが挙げられる。

(ii')酸化分解性樹脂

酸化分解性樹脂としては、有機溶媒に溶解可能で、かつ室温から500℃までの酸素含有ガス中での焼成、または、紫外線、赤外線、電子線、X線もしくは酸素プラズマなどの照射により酸化分解する特性を有する樹脂であればよい。具体的には、セルロース系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエー

テル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリオール系樹脂、エポキシ系樹脂などが挙げられる。

これらのうち、特に残炭率の少ないセルロース系樹脂、アクリル系樹脂が好ましい。

また、上記酸化分解性樹脂の数平均分子量は、100～50000、好ましくは500～10000（ポリスチレン換算分子量）であることが望ましい。

低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液の調製

本発明に係る第2の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、上記のようにして得られたフェニル基を有するシリカ系微粒子を、酸化分解性樹脂と混合させることによって調製される。このとき、前述の方法で得られた未精製のフェニル基を有するシリカ系微粒子をそのまま用いてもよいが、両者を混合させるに先立ち、あらかじめ限外濾過あるいは蒸留などの手段により分散媒の水-有機溶媒系を有機溶媒系に溶媒置換させておくことが好ましい。

本発明で用いられる低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、上記のようにして得られたフェニル基を有するシリカ系微粒子と酸化分解性樹脂とを混合し、当該シリカ微粒子の少なくとも一部の表面に酸化分解性樹脂を結合させるが、両者の混合割合は、フェニル基を有するシリカ系微粒子の重量（A）／酸化分解性樹脂の重量（B）が0.5～5、特に1～4となるような重量比で混合・結合させることが好ましい。

（A）／（B）比が5より大きくなる（すなわち成分（A）の量が多くなる）と、これより製造される塗布液を塗布して得られるシ

リカ系被膜はフェニル基を有するシリカ系微粒子の粒子間空孔を多く含む多孔質となり、次の工程で行われる CVD 法やスパッタリング法による積層膜との密着性や膜強度が低下する傾向がある。一方、 $(A) / (B)$ 比が 0.5 より小さくなる（すなわち成分 (B) の量が多くなる）と、同様にして得られる被膜は酸化分解性樹脂成分が多いため、酸化分解後に形成される多孔質の低誘電率シリカ系被膜の収縮が起こり、被塗布面との密着性、機械的強度などが悪くなる。

上記のフェニル基を有するシリカ系微粒子と酸化分解性樹脂とを混合した後、約 100℃ 以下、好ましくは 80℃ 以下の温度で、またこの温度条件などにより変動するが、通常、0.5～5 時間、好ましくは 0.5～3 時間加熱処理を行う。

このような加熱処理によって、フェニル基を有するシリカ系微粒子の表面が酸化分解性樹脂で結合された、本発明に係る第 2 の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液が得られる。

本発明に係る第 2 のシリカ系被膜形成用塗布液には、フェニル基を有するシリカ系微粒子と酸化分解性樹脂以外に、上記の一般式 (I) で示されるアルコキシシランおよび／または上記の一般式 (II) で示されるハロゲン化シランまたはその加水分解物、あるいは該加水分解物と上記の一般式 (III) で示されるポリシラザンとの反応物である前記したポリシロキサザンが含まれていてもよい。

これらのその他成分の割合は、 SiO_2 に換算して、フェニル基を有するシリカ系微粒子 1 重量部あたり、0.3 以下、好ましくは 0.2 以下とすることが望ましい。

このような低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、通常、２段階の工程を経て製膜される。

まず、上記の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液を基材の表面に塗布し、次いで加熱して被膜を形成する。次いで、マイクロフォトリソグラフィ工程に供して、配線や via hole などのパターン形成や積層膜の形成などを行った後に、室温から 500℃までの酸素含有ガス中での焼成、または、紫外線、赤外線、電子線、X線もしくは酸素プラズマなどを照射して、バインダーとして含まれている酸化分解性樹脂を酸化分解する。

このような工程で製膜することにより、シリカ系微粒子の粒子間を結合させていた酸化分解性樹脂部分が空孔となり、低誘電率シリカ系被膜に変化する。また、シリカ系微粒子表面に結合されたフェニル基は、耐熱性が高いため、酸化分解性樹脂を酸化する際に、酸化されずに表面に存在しており、このようなフェニル基は、前記したように撥水性を有しているためシリカ系微粒子間の空孔に水が再吸着することを抑制する効果を有し、かつ酸素プラズマ耐性が高いという特性を有している。

このため、本発明に係る第２の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液を用いて、低誘電率シリカ系被膜を形成すると、前記第１の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液と同様に、誘電率が低く、しかも被塗布面との密着性、耐アルカリ性などの耐薬品性、耐クラック性などに優れ、しかも平坦化特性の良い、安定した低誘電率シリカ系被膜を形成することができる。また、このような本発明に係る低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液を使用すれば、半導体装置を製造する

際の導電歩留りを向上させることもできる。

[低誘電率シリカ系被膜付基材]

本発明に係る被膜付基材は、上記の第1および第2の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液を各種の基材の表面に塗布・加熱することによって、得ることができる。

このような塗布液の塗布方法としては、スプレー法、スピコート法、ディップコート法、ロールコート法、転写印刷法など通常の方法を採用することができる。塗布後の加熱温度は、通常、80～450℃、好ましくは150～400℃の範囲にある。更に詳述すれば、第1の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液を用いた場合は、通常、300～450℃、好ましくは350～400℃の温度で加熱することが望ましく、また第2の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液を用いた場合は、後段で酸化分解性樹脂の分解処理が行われるため、通常、80～400℃、好ましくは150～300℃の温度で加熱することが望ましい。また、この加熱処理は窒素などの不活性ガス雰囲気中で行うことが好ましい。

上記のような加熱処理を施すことによって、塗布液中の樹脂成分の重合が進み硬化するとともに、加熱過程で重合体の熔融粘度が低下して被膜のリフロー性が増大し、得られる被膜の平坦性が向上する。

このような本発明に係るシリカ系被膜形成用塗布液では、250℃程度まで低粘度によるリフロー性を維持している。このため、平坦性が一層向上した被膜が得られる。

このようにして形成される低誘電率シリカ系被膜の膜厚は、被膜を形成する基材、その目的によって異なるが、例えば、半導体装置におけるシリコン基板上では通常 1 0 0 0 ~ 2 5 0 0 Å 程度であり、多層配線の配線層間の場合は通常 3 0 0 0 ~ 5 0 0 0 Å である。

なお、第 2 の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液を使用する場合、塗布液を塗布・加熱した後、室温から 5 0 0 °C までの酸素含有ガス中での焼成、または、紫外線、赤外線、電子線、X 線もしくは酸素プラズマなどの照射によりバインダーとして含まれている酸化分解性樹脂を酸化分解させてもよい。バインダー成分である酸化分解性樹脂を酸素含有ガス中での焼成、または、紫外線、赤外線、電子線、X 線もしくは酸素プラズマなどの照射により酸化分解する際には、予めマイクロフォトリソグラフィ工程に供して、配線や via hole などのパターン形成や積層膜の形成などを行ってもよい。このようにすれば、多孔質被膜の欠点であるマイクロフォトリソグラフィ工程での吸湿という問題を回避でき、微細加工に適した低誘電率シリカ系被膜を形成することができる。

このような本発明に係る低誘電率シリカ系被膜付基材としては、具体的には半導体装置、液晶表示装置、位相シフタ付フォトマスクなどが挙げられる。特に半導体装置においては、シリコン基板上、多層配線構造の配線層間、素子表面あるいは P N 接合部分などに上記低誘電率被膜が形成される。

発明の効果

以上のような本発明に係る低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液を用いることにより、比誘電率が 3 以下と小さく、しかもマイクロフ

オートリソグラフィ加工に優れ、さらに耐アルカリ性などの耐薬品性、耐クラック性に優れた絶縁膜を形成できる。

実施例

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

製造例

1. フェニル基を有するシリカ系微粒子の調製

(1) 純水 139.1g とメタノール 169.9g の混合溶液を 60℃ に保持し、これにテトラエトキシシラン (エチルシリケート-28、多摩化学工業製) の水-メタノール溶液 (重量比 2/8 の水/メタノール混合液 2450g にテトラエトキシシランを 532.5g 加えたもの) 2982.5g および 0.25% のアンモニア水 596.4g を同時に 52 時間かけて添加した。添加終了後、さらにこの温度で 3 時間熟成した。その後、限外濾過法で未反応のテトラエトキシシラン、メタノール、アンモニアを除去すると同時に純水を加え、精製した。その後、シリカ濃度 5 重量% に調整し、オートクレーブ中にて 300℃ で、10 時間、縮合反応を行い、その後、両性イオン交換樹脂 (AG-501、Bio-Rad 社製) で精製して、平均粒径 300Å のシリカ微粒子分散液 [A] を得た。

(2) 純水 139.1g とメタノール 140g、エチレングリコール 29.9g の混合溶液を用いた以外はシリカ微粒子分散液 (A) と同様の条件で調製を行い、平均粒径 250Å の多孔質シリカ微粒子分散液 (B) を得た。

(3) 上記のシリカ微粒子分散液 (A) を 5 重量% 濃度に調整し、5 ～ 10 倍量のエタノールを添加し、次いで、ロータリーエバポレーターで溶媒置換を行い、濃度 5 重量%、水分 5 重量% のエタノール分散

液に調整した後、フェニルトリメトキシシランを SiO_2 に換算してシリカ系微粒子重量に対して 10 重量% の量で加え、1 重量% のアンモニア水で pH を 10 に調整した。50℃ で 15 時間反応させた後、10 倍量の MIBK (メチルイソブチルケトン) を添加し、ロータリーエバポレーターで溶媒置換を行い、濃度 5 重量%、水分 0.5 重量% の MIBK 分散液 (C) を得た。

(4) 上記のシリカ微粒子分散液 (B) を 5 重量% 濃度に調整し、5 ~ 10 倍量のエタノールを添加し、次いで、ロータリーエバポレーターで溶媒置換を行い、濃度 5 重量%、水分 5 重量% のエタノール分散液に調整した後、フェニルトリメトキシシランを SiO_2 に換算してシリカ系微粒子重量に対して 10 重量% の量で加え、1 重量% のアンモニア水で pH を 10 に調整した。50℃ で 15 時間反応させた後、10 倍量の MIBK (メチルイソブチルケトン) を添加し、ロータリーエバポレーターで溶媒置換を行い、濃度 5 重量%、水分 0.5 重量% の MIBK 分散液 (D) を得た。

2. ポリシロキサザンの調製

(1) アルコキシシランおよびハロゲン化シランの加水分解物の調製

特公平 6-41518 号公報に開示されている方法に従って、トリクロロシランをトルエン中でトルエンスルホン酸水和物を触媒にして加水分解を行い、数平均分子量 3500 のハイドロジェンシルセスキオキサンポリマーを得た。

(2) ポリシラザンの調製

特公昭 63-16325 号公報に記載されている製造法に準じて、次のよ

うな製造法で製造した。

温度が 0℃ に保たれた恒温槽内に設置した反応器中にピリジン 600ml を入れ、攪拌しながらジクロロシラン 28.3 g を加えて錯体(ピリジンアダクト) を形成させた。これに NH_3 量がジクロロシランの 15 モル倍になるまでアンモニアガスを 2 時間で吹き込み、反応生成物を含む溶液を得た。得られた沈殿を濾過して除去した後、濾液を減圧して溶媒をキシレンに置換することにより、数平均分子量が 800 のポリシラザンを 5 重量% の濃度で含む溶液を得た。

(3) ポリシロキサザンの調製

上記のようにして得られたハイドロジェンシルセスキオキサンポリマーを MIBK に溶解して 5 重量% 溶液を調整し、ポリシラザン溶液を 3 時間かけて添加した。50℃ で 5 時間反応させた後、ロータリーエバポレーターで溶媒を MIBK に置換し、数平均分子量が 4000 のポリシロキサザンを 5 重量% の濃度で含む溶液を得た。

3. 被膜形成用塗布液の調製

上記のようにして得られたフェニル基を有するシリカ系微粒子 (C), (D) とポリシロキサザンを表 1 に記載された所定の割合で混合し、50℃ で 1 時間加熱処理した。その後、ロータリーエバポレーターで再度メチルイソブチルケトンに溶媒置換して、加熱処理により生成するアルコールや水分を完全に除去して、シリカ濃度が 20 重量% の被膜形成用塗布液①～④を調製した。

比較のためにフェニル基を有していないシリカ微粒子 (A), (B) とポリシロキサザンとを同様に反応させて、被膜形成用塗布液⑤、⑥を調製した。

また、上記のようにして得られたフェニル基を有するシリカ系微粒子(C)とエチルセルロースのエタノール溶液を表1に記載された所定の割合で混合し、50℃で1時間加熱処理した。その後、ロータリーエバポレーターで再度メチルイソブチルケトンに溶媒置換して、加熱処理により生成するアルコールや水分を完全に除去して、濃度が20重量%である被膜形成用塗布液⑦～⑪を調製した。

調製した被膜形成用塗布液の組成を表1に示す。

表 1

塗布液	微粒子	重量比	
		微粒子/ポリロキサソ	微粒子/エチルセルロース
①	(C):フェニル基含有シリカ微粒子	2/1	
②	(C):フェニル基含有シリカ微粒子	4/1	
③	(D):フェニル基含有シリカ微粒子	2/1	
④	(D):フェニル基含有シリカ微粒子	4/1	
⑤	(B):シリカ微粒子(フェニル基含まず)	2/1	
⑥	(B):シリカ微粒子(フェニル基含まず)	2/1	
⑦	(C):フェニル基含有シリカ微粒子		1/4
⑧	(C):フェニル基含有シリカ微粒子		1/1
⑨	(C):フェニル基含有シリカ微粒子		2/1
⑩	(C):フェニル基含有シリカ微粒子		9/1
⑪	(C):フェニル基含有シリカ微粒子		10/0

実施例 1 ～ 4 、 比較例 1 ～ 2

シリカ系被膜付半導体装置の作製

被膜形成用塗布液①～⑥を、それぞれ最小 0.25 μ ルールの金属配線が施された半導体基板上にスピンコート法で塗布し、250℃で3分間乾燥した。その後、窒素ガス中で 400℃、30 分間焼成してシリカ系被膜を形成した。これらのシリカ系被膜の厚さはいずれも 5000 Å であった。これらの膜上にプラズマ CVD 法で厚さ 4000 Å の SiO₂ 膜を形成し、CMP (Chemical Mechanical Polishing) 法で配線段差を平坦化した。通常のマイクロフォトリソグラフィ工程に供して via

hole を形成し、酸素プラズマを照射して残存するレジストを除去した後、有機アミン、水で via hole を洗浄した。バリアーメタルとして TiN をスパッタリング法で形成し、さらに W プラグを CVD 法および CMP 法で形成して via を形成した。その後、上層の金属配線を形成し、半導体装置を作成した。

このようにして得られたそれぞれの半導体装置のシリカ系被膜の比誘電率と 100 個の連続した via の導通歩留まりを測定した。

比誘電率は隣接配線間の C-V 測定から算出し、100 個の連続した via の導通歩留まりは配線抵抗の測定により評価した。

結果を表 2 に示す。

表 2

実施例	塗布液	比誘電率	100個連続viaの 導通歩留まり(%)
実施例1	①	2.4	99.9
実施例2	②	2.1	99.9
実施例3	③	2.2	99.9
実施例4	④	1.8	99.9
比較例1	⑤	3.3	25.6
比較例2	⑥	2.8	28.4

表 2 に示すように、実施例 1 ～ 4 のフェニル基を有するシリカ系微粒子を用いたシリカ系被膜では、比誘電率は低く、via の導通歩留まりは大きくなった。これに対し、比較例 1, 2 のフェニル基を有していないシリカ微粒子を用いたシリカ系被膜では、比誘電率は高くなり、via の導通歩留まりが小さくなった。

表 2 の結果から、本発明に係る塗布液を用いたシリカ系被膜は、比誘電率が小さく、また、マイクロフォトリソグラフィ加工時の酸素プラズマ耐性に優れ、同時に機械的強度、耐アルカリ性などの耐

薬品性、耐クラック性に優れていることが認められる。このため、本発明による低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液を用いれば、優れた半導体装置が提供できる。

実施例 5 ～ 6、比較例 3 ～ 5

被膜形成用塗布液⑦～⑪を、それぞれ最小 0.25 ミクロンルールの金属配線が施された半導体基板上にスピncコート法で塗布し、80℃で3分間乾燥した。その後、窒素中で250℃、30分間焼成して被膜を形成した。これらの被膜の膜厚はいずれも 5000 Åであった。これらの膜上にプラズマ CVD 法で膜厚 1000 Åの SiO₂膜を形成した。通常のマイクロフォトリソグラフィ工程に供して via holeを形成し、RIE 法により残存するレジストを除去した後、有機アミン、水で via holeを洗浄した。バリアーメタルとして TiNをスパッタリング法で形成し、さらに Wプラグを CVD 法および CMP 法で形成して viaを形成した。その後、酸素プラズマを照射し、エチルセルロースを酸化分解した。次いで上層に金属配線を形成し、半導体装置を作成した。

このようにして得られたそれぞれの半導体装置のシリカ系被膜の比誘電率と 100 個の連続した via の導通歩留まりを測定した結果を表 3 に示す。

表 3

実施例	塗布液	比誘電率	100個連続viaの導通歩留まり(%)
比較例3	⑦	4.2	23.8(クラック発生)
実施例5	⑧	1.8	99.9
実施例6	⑨	1.7	99.9
比較例4	⑩	3.6	32.6
比較例5	⑪	3.3	23.4

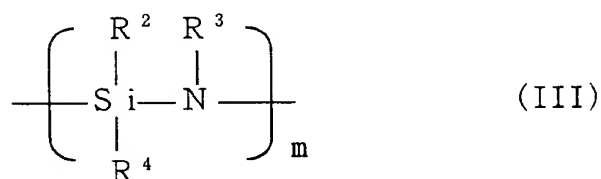
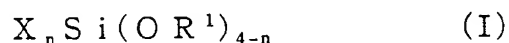
比較例の被膜は、酸素プラズマ照射による膜質の劣化や洗浄時の吸湿が起こるため、比誘電率は高くなり、100個連続 via の導通歩留まりは低くなった。

表3の結果から、本発明に係る低誘電率シリカ系被膜は、比誘電率が小さく、また、マイクロフォトリソグラフィ加工時の酸素プラズマ耐性に優れ、同時に機械的強度、耐アルカリ性などの耐薬品性、耐クラック性に優れていることが認められた。

すなわち、本発明による低誘電率被膜形成用塗布液を用いれば優れた半導体装置が提供できることが判明した。

請求の範囲

1. (i) フェニル基を有するシリカ系微粒子と、
 (ii) 下記一般式(I)で示されるアルコキシシランおよび／または
 下記一般式(II)で示されるハロゲン化シランの加水分解物と、下
 記一般式(III)で示されるポリシラザンとの反応物であるポリシ
 ロキサザンとを含有することを特徴とする低誘電率シリカ系被膜
 形成用塗布液。



(Xは、水素原子、フッ素原子、または炭素数1～8のアルキル基、
 フッ素置換アルキル基、アリール基またはビニル基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、水素原子または炭素数1～8のアルキル基、ア
 リール基またはビニル基を表し、 X' はハロゲン原子を表す。また、
 m は整数、 n は0～3の整数である。)

2. (i) フェニル基を有するシリカ系微粒子と、

(ii') 酸化分解性樹脂とを含み、かつ

フェニル基を有するシリカ系微粒子と酸化分解性樹脂との重量比
 (フェニル基を有するシリカ系微粒子／酸化分解性樹脂)が、0.
 5～5の範囲にあることを特徴とする低誘電率シリカ系被膜形成用
 塗布液。

3. 前記酸化分解性樹脂が、有機溶媒に溶解可能で、かつ室温から500℃までの酸素含有ガス中での焼成、または、紫外線、赤外線、電子線、X線もしくは酸素プラズマなどの照射により酸化分解する樹脂であることを特徴とする請求項2に記載の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液。

4. 前記フェニル基を有するシリカ系微粒子(i)が、下記一般式(I)で示されるアルコキシシランの1種または2種以上を加水分解、または加水分解後、熟成して得られたシリカ微粒子の少なくとも一部の表面に、

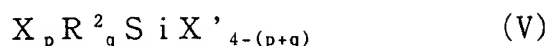
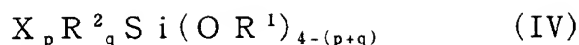
フェニル基含有アルコキシシランまたはフェニル基含有クロロシランの加水分解物を結合させて得られたものであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液。



(式中、Xは水素原子、フッ素原子または炭素数1～8のアルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基またはビニル基を表し、R¹は水素原子または炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基を表す。また、nは0～3の整数である。)

5. 前記フェニル基含有アルコキシシランが下記一般式(IV)で示され、前記フェニル基含有クロロシランが下記一般式(V)で示されることを特徴とする請求項4に記載の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布

液。



(ここで、Xは水素原子、フッ素原子または炭素数1～8のアルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基またはビニル基を表し、 R^1 は水素原子または炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基を表し、 R^2 はフェニル基を表し、 X' は塩素原子を表す。また、pは0～3の整数、qは1～3の整数である。なお、 $p+q$ は4以下の整数である。)

6. 前記一般式(I)で示されるアルコキシシランの1種または2種以上からシリカ微粒子を調製する際のアルコキシシランの加水分解温度または熟成温度が180℃以上であることを特徴とする請求項4または5に記載の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液。

7. 請求項1～6のいずれかに記載の塗布液を用いて形成された低誘電率シリカ系被膜を有することを特徴とする低誘電率被膜付基材。

8. 請求項2～3のいずれかに記載の塗布液を用いて形成された被膜を、酸素含有ガス中での焼成あるいは紫外線、赤外線、電子線、X線もしくは酸素プラズマなどの照射により前記酸化分解性樹脂を酸化分解して多孔質にした低誘電率シリカ系被膜を有することを特徴とする低誘電率被膜付基材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02017

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ C09D183/14, C09D201/00, C09D5/24		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁶ C09D1/00-C09D201/10, C08K1/00-C08K13/08, C08L1/00-C08L101/14, C09C1/00-C09C3/12		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PATLIS (DIALOG), WPI (DIALOG)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 7-2258582, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 9 October, 1995 (09. 10. 95), Claims ; Par. Nos. [0050], [0051], [0087] & WO, 95/21220, A1 & EP, 696621, A1 & US, 5695851, A	2, 4-5, 7 1, 3, 6, 8
X Y	JP, 6-100798, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 12 April, 1994 (12. 04. 94), Claims ; Par. Nos. [0001], [0032], [0054], [0055] & WO, 94/06835, A1	2-5, 7 1, 6, 8
Y A	JP, 6-100313, A1 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 12 April, 1994 (12. 04. 94), Claims ; Par. Nos. [0001], [0012] (Family: none)	2-3, 7 1, 4-6, 8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 13 July, 1999 (13. 07. 99)		Date of mailing of the international search report 27 July, 1999 (27. 07. 99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02017

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 3-65506, A (Tokuyama Soda Co., Ltd.), 20 March, 1991 (20. 03. 91), Claims ; page 2, lower left column, lines 3 to 11 ; page 3, lower left column ; page 4, lower right column, lines 1 to 3 ; page 7, upper right column, lines 1 to 15 ; page 8, upper right column ; Example 7 (Family: none)	2-5, 7 1, 6, 8
Y A	JP, 4-80275, A (Showa Electric Wire & Cable Co., Ltd.), 13 March, 1992 (13. 03. 92), Claims ; page 2 lower right column, lines 7 to 14 (Family: none)	1, 3-8 2
X Y	JP, 4-325540, A (Mitsubishi Kasei Corp.), 13 November, 1992 (13. 11. 92), Claims ; Par. Nos. [0005], [0012] (Family: none)	2 1, 3-8
Y	JP, 3-151393, A (Tonen Chemical Corp.), 27 June, 1991 (27. 06. 91), Claims (Family: none)	1-8
Y	JP, 64-51424, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 27 February, 1989 (27. 02. 89), Claims ; page 1, lower left column, 7th line to 3rd line from the bottom ; page 2, upper right column, lines 10 to 14 ; page 3, upper right column, last line to lower left column, line 10 (Family: none)	1-8
Y	JP, 59-142237, A (Hitachi Cable, Ltd.), 15 August, 1984 (15. 08. 84), Claims ; page 2, upper left column, lines 1 to 16 ; page 2, lower right column, lines 5 to 7, 15 to 20 (Family: none)	1-8

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/02017

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ C09D183/14, C09D201/00, C09D5/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ C09D1/00-C09D201/10, C08K1/00-C08K13/08,
C08L1/00-C08L101/14, C09C1/00-C09C3/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

PATLIS (DIALOG), WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 7-2258582, A (三菱レイヨン株式会社), 9. 1 0月. 1995 (09. 10. 95), 特許請求の範囲、【005 0】-【0051】、【0087】&WO, 95/21220, A 1&EP, 696621, A1&US, 5695851, A	2,4-5,7 1,3,6,8
X Y	J P, 6-100798, A (三菱レイヨン株式会社), 12. 4 月. 1994 (12. 04. 94), 特許請求の範囲、【000 1】、【0032】、【0054】-【0055】&WO, 94/ 06835, A1	2-5,7 1,6,8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 07. 99

国際調査報告の発送日

27.07.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安藤 達也

印

4 V

9636

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	J P, 6-100313, A1 (信越化学工業株式会社), 12. 4月. 1994 (12. 04. 94), 特許請求の範囲、【0001】、【0012】 (ファミリーなし)	2-3, 7 1, 4-6, 8
X Y	J P, 3-65506, A (徳山曹達株式会社), 20. 3月. 1991 (20. 03. 91), 特許請求の範囲、2頁左下欄3-11行、3頁左下欄、4頁右下欄1-3行、7頁右上欄1-15行、8頁右上欄・実施例7 (ファミリーなし)	2-5, 7 1, 6, 8
Y A	J P, 4-80275, A (昭和電線電機株式会社), 13. 3月. 1992 (13. 03. 92), 特許請求の範囲、2頁右下欄7-14行 (ファミリーなし)	1, 3-8 2
X Y	J P, 4-325540, A (三菱化成株式会社), 13. 11月. 1992 (13. 11. 92), 特許請求の範囲、【0005】、【0012】 (ファミリーなし)	2 1, 3-8
Y	J P, 3-151393, A (東燃石油化学株式会社), 27. 6月. 1991 (27. 06. 91), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
Y	J P, 64-51424, A (三菱油化株式会社), 27. 2月. 1989 (27. 02. 89), 特許請求の範囲、1頁左下欄下から7-3行、2頁右上欄10-14行、3頁右上欄最終行-左下欄10行 (ファミリーなし)	1-8
Y	J P, 59-142237, A (日立電線株式会社), 15. 8月. 1984 (15. 08. 84), 特許請求の範囲、2頁左上欄1-16行、2頁右下欄5-7行、同15-20行 (ファミリーなし)	1-8